

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **2003-092108**(43)Date of publication of application : **28.03.2003**

(51)Int.Cl.

**H01M 4/58****H01M 4/02****H01M 10/40**(21)Application number : **2002-198276**(71)Applicant : **mitsubishi chemicals corp**(22)Date of filing : **08.07.2002**(72)Inventor : **shima koji  
kikuchi kazuhiko**

(30)Priority

Priority number : **2001211902** Priority date : **12.07.2001** Priority country : **JP****(54) POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To enhance the output characteristics at low temperature of a layered lithium nickel manganese composite oxide.**SOLUTION:** A mixture of a layered lithium nickel manganese composite oxide represented by general formula (I)  $\text{LiXNiYMnZQ}(1-Y-Z)\text{O}_2$ , (in the formula, X is  $0 < X \leq 1.2$ ; Y is  $0.7 \leq Y/(1-Y) \leq 9$ , and  $0 \leq (1-Y-Z) \leq 0.5$ ; and Q is at least one selected from the group comprising Al, Co, and Fe.) and a spinel type nickel manganese composite oxide represented by general formula (II)  $\text{LiX}_2\text{Mn}(2-Y_2)\text{RY}_2\text{O}_4$ , (in the formula,  $X_2$  is  $0 < X_2 \leq 1.2$ ; Y is  $0 \leq Y \leq 0.5$ ; R is at least one selected from the group comprising Al, Fe, Ga, Bi, Sn, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Mg, Ti, Ge, Nb, Ta, Zr, and Li.) is used in the positive electrode material of the lithium secondary battery.**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-92108

(P2003-92108A)

(43) 公開日 平成15年3月28日(2003.3.28)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M	4/58	H 0 1 M	5H029
	4/02		C 5H050
	10/40		Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 1 O L

(全 1 2 頁)

(21) 出願番号 特願2002-198276 (P2002-198276)  
(22) 出願日 平成14年7月8日 (2002.7.8)  
(31) 優先権主張番号 特願2001-211902 (P2001-211902)  
(32) 優先日 平成13年7月12日 (2001.7.12)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005968  
三菱化学株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号  
(72) 発明者 島 耕司  
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地  
三菱化学株式会社内  
(72) 発明者 菊地 一寛  
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地  
三菱化学株式会社内  
(74) 代理人 100103997  
弁理士 長谷川 曉司

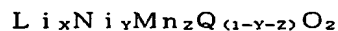
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極材料、リチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池

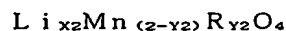
(57) 【要約】

【目的】 層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物の低温における出力特性を向上させる。

【解決手段】 下記一般式 (I) で表される層状リチウム\*



(式中、Xは $0 < X \leq 1.2$ の範囲の数を表す。Yは $0.7 \leq Y / (1 - Y) \leq 9$ 、及び $0 \leq (1 - Y - Z) \leq$



(式中、X2は $0 < X2 \leq 1.2$ の範囲の数を表す。Yは $0 \leq Y \leq 0.5$ 、RはAl、Fe、Ga、Bi、Sn、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Mg、Ti、

\* ムニッケルマンガン複合酸化物と下記一般式 (I I) で表されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物とを混合してリチウム二次電池の正極材料に使用する。

(I)

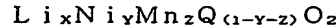
$\leq 0.5$ の関係を満たし、QはAl、Co、Feからなる群から選ばれる少なくとも一種を表す。)

(II)

Ge、Nb、Ta、Zr及びLiからなる群から選ばれる少なくとも一種を表す。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物を含むリチウム二次電池用正極材料において、さらにスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を含有することを特徴とするリチウム二次電池用正極材料。 \*

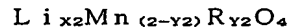


(式中、Xは $0 < X \leq 1$ 、2の範囲の数を表す。Y及びZは $0.7 \leq Y/Z \leq 9$ 、及び $0 \leq (1-Y-Z) \leq 0.5$ の関係を満たす数を表す。QはAl、Co、Feからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を表す。)

【請求項3】 層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物の組成が、上記一般式(I)で表され、式中、Y及びZは $0.7 \leq Y/Z \leq 1.5$ の関係を満たすことを特徴とする請求項2に記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項4】 層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物の比表面積が $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下であり、平均1次粒径が $0.01\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である請求項3に記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項5】 層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物の組成が、上記一般式(I)で表され、式中、Y及びZは $1.5 \leq Y/Z \leq 9$ の関係を満たすことを特徴とする※



(式中、X2は $0 < X2 \leq 1$ 、2の範囲の数を表す。Y2は $0 \leq Y2 \leq 0.5$ の範囲の数を表す。RはAl、Fe、Ga、Bi、Sn、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Mg、Ti、Ge、Nb、Ta、Zr及びLiからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を表す。)

【請求項9】 上記層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物の含有量をA、と上記スピネル型リチウムマンガン複合酸化物の含有量をBとしたとき、 $0.05 \leq A/(A+B) \leq 0.95$ (重量比)の関係を満たすことを特徴とする請求項1乃至8のいずれか1つに記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項10】 請求項1乃至9のいずれかに記載のリチウム二次電池用正極材料を使用したリチウム二次電池用正極。

【請求項11】 請求項10に記載のリチウム二次電池用正極と、負極と、電解質とを有することを特徴とするリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池の正極活物質(正極材料)として好適なリチウムを含有する複合酸化物、及びこれを用いた正極並びにリチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】実使用可能なリチウム二次電池を提供する正極活物質として、リチウム遷移金属複合酸化物が有望視されている。これら化合物の中でも、遷移金属とし

\*【請求項2】 層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物が、下記一般式(I)で表される請求項1に記載のリチウム二次電池用正極材料。

## 【化1】

## (I)

※る請求項2に記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項6】 層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物の組成が、上記一般式(I)で表され、式中、Y及びZは、 $Y \geq 0.6$ 、 $Y/Z \leq 9$ 、及び $(1-Y-Z) \geq 0.075$ の関係を満たすことを特徴とする請求項2に記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項7】 層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物の比表面積が $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下であり、平均1次粒径が $0.01\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である請求項5又は6に記載のリチウム二次電池用正極材料。

【請求項8】 スピネル型リチウムマンガン複合酸化物が、下記一般式(II)で表される請求項1乃至7のいずれか1つに記載のリチウム二次電池用正極材料。

## 【化2】

## (II)

てコバルト、ニッケル、マンガンを使用する、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物を正極活物質とすると、高性能な電池特性を得られることが知られている。さらに、リチウム遷移金属複合酸化物の安定化や高容量化、安全性向上、高温での電池特性の改良のために、遷移金属サイトの一部を他の金属元素で置換したリチウム遷移金属複合酸化物を用いることも知られている。リチウム遷移金属複合酸化物の例としてスピネル型リチウムマンガン酸化物 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の場合、Mn価数は形式上3.5価であり、3価と4価が半々ずつ混在している状態であるが、このMn価数より小さい価数の他の遷移金属でMnサイトを置換することにより、ヤーンテラー歪みのあるMn3価を減少させて結晶構造を安定化させ、最終的に電池特性が向上する。

【0003】また、コバルトのような希少で高価な元素を用いる場合、製品としてのリチウム遷移金属複合酸化物の値段を抑えるために置換元素を導入することが考えられる。例えば、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ )といったリチウム遷移金属複合酸化物が考えられ、高価なCoの比率を下げるためにxを大きくし、その方向でより性能を上げる研究がなされている。

【0004】これと同様に、NiとMnを比べた場合、Niの方が高価なことから、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ )といったリチウム遷移金属複合酸化物も考えられている。このようなニッケルとマンガンとを含有するリチウムニッケルマンガン複合酸化物は、電池性能の

面でも注目すべき点があり、極めて有望な材料である。しかしながら、Solid State Ionics 311-318 (1992) や、J. Mater. Chem. 1149-1155 (1996) や、J. Power Sources 629-633 (1997) や、J. Power Sources 46-53 (1998) では、目的生成物として合成可能な範囲は  $0 \leq x \leq 0.5$  とされており、それより  $x$  が大きくなると単一相が得られないとされている。

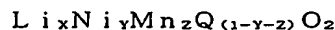
【0005】一方、第41回電池討論会2D20 (2000) では、 $x=0.5$  に相当する  $Ni:Mn=1:1$  の層状構造をもつ結晶性の高い単一相を共沈法により合成したとの報告がある。それによれば、このリチウム遷移金属複合酸化物は単一相の結晶中にニッケルとマンガンが均一に存在しており、ニッケルとマンガンを均一に存在させるために原料のニッケル化合物とマンガン化合物を原子レベルで均一に分散させる必要があり、そのためには共沈法が好ましいとされる。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、本発明者らの検討によれば、上記のような層状のリチウムニッケルマンガン複合酸化物は、二次電池の活物質として低温における出力特性が劣ることが判明した。即ち、上記層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物においては、結晶中におけるリチウムイオンの拡散速度がリチウムコバルト複合酸化物、あるいはリチウムニッケル複合酸化物と比較し、特に低温において小さく、高いレートでの充放電にリチウムイオンの活物質への脱ドーブ・ドーブが追従しないため、これを二次電池の活物質として用いたときに低温における出力特性が劣るのである。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物の低温における出力特性の向上方法について鋭意検討した結果、層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物に加えて、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物を併用することにより大幅\*



ここで、式(1)中、 $X$ は  $0 < X \leq 1.2$ 、好ましくは  $0 < X \leq 1.1$  の範囲の数を表わす。 $X$ が大きすぎると、結晶構造が不安定化したり、これを使用したリチウム二次電池の電池容量低下を招く恐れがある。 $Y$ 及び $Z$ は、 $X+Y \leq 1$  を満たす数であり、また  $0.7 \leq Y/Z \leq 9$  の範囲の数を表す。相対的にマンガンの割合が大きくなると単一相のリチウムニッケルマンガン複合酸化物が合成しにくくなる。 $Y/Z$ の値として好ましい範囲はいくつか挙げられるが、例えば1つには、ニッケル比率を少なくしてコスト上有利でありかつ容易に合成でき、マンガンの多い放電電圧が高い故に放電特性として有利である点で、 $0.8 \leq Y/Z \leq 1.5$ 、より好ましくは  $0.9 \leq Y/Z \leq 1.5$  である。 $Y/Z$ の値が小さすぎ

\*に低温での出力が向上することを見出し、本発明を完成した。

【0008】即ち、本発明の要旨は、層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物を含むリチウム二次電池用正極材料において、さらにスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を含有することを特徴とするリチウム二次電池用正極材料、並びにこれを用いたリチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池に存する。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】本発明で使用する層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物は、層状の結晶構造を有し、リチウムとニッケルとマンガンを含む酸化物である。

【0010】さらに、本発明で使用するリチウムニッケルマンガン複合酸化物は結晶構造の安定化や高容量化、安全性向上、高温での電池特性の改良のためにニッケル及びマンガンサイトの一部を他の金属元素で置換することも可能である。置換元素としては、各種の元素を使用することができるが、好ましくはアルミニウム、コバルト、鉄等の金属元素を挙げることができる。この中でも、アルミニウム、コバルトがさらに好ましく、さらに最も好ましいのはコバルトである。アルミニウム、コバルトは、層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物に容易に固溶して単一相を得ることができるという利点があり、さらにアルミニウム及びコバルトは、リチウム二次電池の正極活物質として、高性能な電池特性、特に繰り返し充放電を行った際の放電容量維持率について良好な性能を示すという利点がある。無論、これらの金属元素を複数種使用してもよい。

【0011】置換元素の、置換元素、ニッケル及びマンガンの合計に対する原子比は、通常  $0.5$  以下、好ましくは  $0.4$  以下である。置換割合が多すぎると電池材料として使用した場合の容量が低下する傾向にある。本発明の層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物は、通常下記一般式(1)で示される。

#### 【0012】

#### 【化3】

#### (1)

ると、単一相のリチウムニッケルマンガン複合酸化物が合成しにくくなり、 $Y/Z$ の値が大きすぎると、放電電圧が低くなる。もう1つには、ニッケル比率を多くして電池容量を大きくし、高いレートでの充放電容量が良好であり、嵩密度が高い故に単位体積当たりの電池容量が更になる点で、 $1.5 \leq Y/Z \leq 9$ 、より好ましくは  $Y \geq 0.6$ 、 $Y/Z \leq 9$ 、及び  $(1-Y-Z) \geq 0.075$  の関係を満たす範囲である。 $Y$ の値が小さすぎると容量が大きくなり、 $Y/Z$ の値が大きすぎると、又は  $(1-Y-Z)$  の値が小さすぎると結晶構造の安定化が不充分となる。

【0013】 $(1-Y-Z)$ の値は  $0.5$  以下、好ましくは  $0.4$  以下とする。この値が大きすぎると、置換元

素の量が多すぎる結果となり、リチウムニッケルマンガン複合酸化物を正極活物質として使用したリチウム二次電池の電池容量が大きく低下することがある。QはAl、Co及びFeからなる群から選ばれる少なくとも一種を表す。これらのうちより好ましいのは、Al、Coであり、最も好ましいのはCoである。Al、Coは、層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物に対して容易に固溶し、単一相のリチウム遷移金属複合酸化物として合成することができる。更に、Al、Coに関しては、得られるリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いたリチウム二次電池が高性能な電池特性、特に繰り返し充放電を行った際の放電容量維持率について良好な性能を示す。さらに良好な結晶性を有する層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物とするために、層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物に対して固溶せずに、焼成時に溶融し、液相を生じる物質（以下、「不活性溶融剤」という）を添加しても良い。これらの不活性溶融剤は常温まで冷却した後は、層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物の結晶構造内に取り込まれず、主に表面を被覆、あるいは表面に析出した状態で存在する。上記のような不活性溶融剤としては、ホウ素化合物、アンチモン化合物、あるいはカリウム、バリウム、リチウムのハロゲン化合物、硫酸塩、モリブデン酸塩等が挙げられる。これらのうちより好ましいのは、ホウ素化合物、アンチモン化合物である。不活性溶融剤の添加量は、Ni、Mn及び置換元素Qの合計のモル数を1とした場合、モル比で通常0.05以下、好ましくは0.04以下、より好ましくは0.03以下である。不活性溶融剤の添加量が多すぎると十分な放電容量を得られない場合がある。

【0014】なお、上記一般式(1)の組成においては、酸素量に多少の不定比性があってもよい。層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物の粒子形態は、通常、1次粒子が凝集し、2次粒子を形成した形態を採る。平均1次粒径としては、通常0.01 $\mu$ m以上、好ましくは0.02 $\mu$ m以上、更に好ましくは0.1 $\mu$ m以上、通常10 $\mu$ m以下、好ましくは5 $\mu$ m以下、更に好ましくは3 $\mu$ m以下である。また、平均2次粒径は通常1 $\mu$ m以上、好ましくは4 $\mu$ m以上、通常50 $\mu$ m以下、好ましくは40 $\mu$ m以下である。

【0015】リチウムニッケルマンガン複合酸化物の好ましいBET比表面積は、組成範囲によって異なる。0.8 $\leq Y/Z \leq 1.5$ の組成範囲においては、通常3 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは4 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、また通常10 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは9 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。1.5 $\leq Y/Z \leq 9$ の組成範囲においては、通常0.1 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは0.2 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、また通常10 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは9 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。1次粒子の大きさは、焼成温度、焼成時間、焼成雰囲気等の製造条件等により制御することが可能である。

また、2次粒子の粒子径は、例えば、後述する噴霧乾燥工程における気液比等の噴霧条件等の製造条件により制御することが可能である。比表面積は1次粒子の粒径および2次粒子の粒径により制御することが可能であり、1次粒子の粒径及び/又は2次粒子の粒径を大きくすることにより減少する。比表面積が小さすぎると、レート特性が不良となりやすい一方、大きすぎるとレート特性や容量が低下するとともに、これを用いて二次電池を作製する場合の電極作製が困難になる。又、リチウムニッケルマンガン複合酸化物の粉体充填密度は、タップ密度（200回タップ後）で、通常は0.5 $\text{g/cc}$ 以上、好ましくは0.6 $\text{g/cc}$ 以上、さらに好ましくは0.8 $\text{g/cc}$ 以上である。粉体充填密度は高ければ高いほど単位容積あたりのエネルギー密度を大きくすることができるが、現実的には通常3.0 $\text{g/cc}$ 以下であり、特に2.5 $\text{g/cc}$ 以下である。

【0016】なお、本発明においては、前記リチウムニッケルマンガン複合酸化物の比表面積は、公知のBET式粉体比表面積測定装置によって測定される。この方法の測定原理は下記の通りである。すなわち、測定方式は連続流動法によるBET1点法測定であり、使用する吸着ガス及びキャリアガスは窒素、空気、ヘリウムである。粉体試料を混合ガスにより450 $^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で過熱脱気し、次いで液体窒素により冷却して混合ガスを吸着させる。これを水により加温して吸着された窒素ガスを脱着させ、熱伝導度検出器によって検出し、脱着ピークとしてその量を求め、試料の比表面積として算出する。

【0017】本発明で使用するリチウムニッケルマンガン複合酸化物は、例えば、リチウムとニッケルとマンガンと必要に応じて用いられる置換元素、及び必要に応じて不活性溶融剤を含む原料とを焼成することによって製造することができる。原料として使用するリチウム源としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、ジカルボン酸リチウム、クエン酸リチウム、脂肪酸リチウム、アルキルリチウム、リチウムハロゲン化合物等の各種のリチウム化合物を挙げることができる。より具体的には、例えば、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiI}$ 、酢酸Li、 $\text{Li}_2\text{O}$ 等を挙げることができる。これらリチウム原料の中で好ましいのは、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、酢酸Li等の水溶性のリチウム化合物である。これらの水溶性化合物は、例えば、分散媒として水を使用したスラリー中に溶解させることによって容易に良好な特性を有するリチウムニッケルマンガン複合酸化物を得ることができる。また、焼成処理の際に $\text{NO}_x$ 及び $\text{SO}_x$ 等の有害物質を発生させない点で、窒素原子や硫黄原子を含有しないリチウム化合物が好ましい。最も好ましいリチウム原料は、水溶性でもあり、また窒素原子や硫黄原子を含有しない、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

である。無論、リチウム源として複数種のものを使用してもよい。

【0018】ニッケル源としては、例えば、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{NiOOH}$ 、 $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、脂肪酸ニッケル、及びニッケルハロゲン化物からなる群から選ばれた少なくとも一種を挙げることができる。この中でも、焼成処理の際に $\text{NO}_x$ 及び $\text{SO}_x$ 等の有害物質を発生させない点で、窒素原子や硫黄原子を含有しない、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{NiOOH}$ 、 $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のようなニッケル化合物が好ましい。また、さらに工業原料として安価に入手できる観点、及び反応性が高いという観点から、特に好ましいのは $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{NiOOH}$ である。無論、ニッケル源として複数種のものを使用してもよい。

【0019】マンガン源としては、例えば、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{MnCO}_3$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{MnSO}_4$ 、ジカルボン酸マンガン、クエン酸マンガン、脂肪酸マンガン、マンガンオキシ水酸化物、マンガン水酸化物、又はマンガンハロゲン化物を挙げることができる。これらマンガン原料の中でも、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ は、最終目的物である複合酸化物のマンガン酸化数に近い価数を有しているため好ましい。さらに工業原料として安価に入手できる観点、及び反応性が高いという観点から、特に好ましいのは $\text{Mn}_2\text{O}_3$ である。無論、マンガン源として複数種のものを使用してもよい。

【0020】置換元素源としては、上記置換金属のオキシ水酸化物、酸化物、水酸化物、ハロゲン物の他、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩等の無機酸塩や、酢酸塩、シュウ酸塩等の有機酸塩を挙げることができる。具体的なアルミニウム源としては、例えば、 $\text{AlOOH}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 等の各種のアルミニウム化合物を挙げることができる。中でも、焼成工程の際に $\text{NO}_x$ 及び $\text{SO}_x$ 等の有害物質を発生させない点で、 $\text{AlOOH}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $\text{Al}(\text{OH})_3$ が好ましく、さらに好ましくは、工業的に安価に入手できる点及び反応性が高い点で $\text{AlOOH}$ である。無論複数種のアルミニウム化合物を使用することもできる。

【0021】具体的なコバルト源としては、例えば、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、及び $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等の各種のコバルト化合物を挙げることができる。中でも、焼成工程の際に $\text{NO}_x$ 及び $\text{SO}_x$ 等の有害物質を発生させない点で、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ が好ましく、さらに好ましくは、工業的に安価に入手できる点及び反応性が高い点で $\text{Co}(\text{OH})_2$ である。無論複数種の

コバルト化合物を使用することもできる。

【0022】具体的な鉄源としては、例えば、 $\text{FeO}(\text{OH})$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 等の各種の鉄化合物を挙げることができる。中でも、焼成工程の際に $\text{NO}_x$ 及び $\text{SO}_x$ 等の有害物質を発生させない点で、 $\text{FeO}(\text{OH})$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が好ましく、さらに好ましくは、工業的に安価に入手できる点及び反応性が高い点で $\text{FeO}(\text{OH})$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ である。無論複数種の鉄化合物を使用することもできる。必要に応じて添加される不活性溶剤の中で、ホウ素化合物としては、具体的には、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_7$ 等のホウ酸リチウム、 $\text{Na}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 等のホウ酸ナトリウム、 $\text{K}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16}$ 、 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 等のホウ酸カリウム、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 等から選ばれる1種または2種以上の混合物及びこれらの分解生成物を挙げることができる。同様に不活性溶剤として添加されるものの中で、アンチモン化合物としては、具体的には、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 等の酸化アンチモン、 $\text{LiSbO}_3$ 等のアンチモン酸リチウム等から選ばれる1種または2種以上の混合物を挙げることができる。

【0023】これらリチウム源、ニッケル源、マンガン源、置換元素源は、乾式で混合して焼成の原料として用いてもよく、また、湿式（即ちスラリー中）で混合後これを乾燥して焼成の原料としてもよい。湿式で混合する場合は、（1）ニッケル源とマンガン源とリチウム源と分散媒とを含有するスラリーを湿式混合、噴霧乾燥した後に焼成する、又は（2）ニッケル源とマンガン源と分散媒とを含有するスラリーを湿式混合、噴霧乾燥した後、これとリチウム源とを混合した後に焼成する、のいずれの方法を用いても良い。各原料は焼成前に十分に混合しておくのが好ましいため、より良好な混合が可能で、少なくともニッケル源とマンガン源とを湿式混合する方法が好ましい。以下、スラリー中での混合及び乾燥方法について記す。スラリーに用いられる分散媒としては、各種の有機溶媒、水性溶媒を使用することができるが、好ましいのは水である。

【0024】スラリー全体の重量に対する、リチウム源、ニッケル源、マンガン源の総重量比、又はリチウム源を除くニッケル源、マンガン源及び置換元素源の総重量比は、通常10重量%以上、好ましくは12.5重量%以上、通常50重量%以下、好ましくは35重量%以下である。重量比が上記範囲以下の場合は、スラリー濃度が極端に希薄なため噴霧乾燥により生成した球状粒子が必要以上に小さくなったり破損しやすくなったりする一方で、上記範囲以上となると、リチウム源の飽和溶解度を超えることによりリチウム源が溶解しきれずスラリーの均一性が保ちにくくなる。

【0025】スラリー中の固形物の平均粒子径は通常2

$\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下とする。スラリー中の固形物の平均粒子径が大きすぎると、焼成工程における反応性が低下するだけでなく、球状度が低下し、最終的な粉体充填密度が低くなる傾向にある。この傾向は、平均粒子径で $50\mu\text{m}$ 以下の造粒粒子を製造しようとした場合に特に顕著になる。また、必要以上に小粒子化することは、粉碎のコストアップに繋がるので、固形物の平均粒子径は通常 $0.01\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上とする。

【0026】スラリー中の固形物の平均粒子径を制御する方法としては、原料化合物を予めボールミル、ジェットミル等により乾式粉碎し、これを分散媒に攪拌等によって分散させる方法、原料化合物を分散媒に攪拌等によって分散後、媒体攪拌型粉碎機等を使用して湿式粉碎する方法等を挙げることができる。原料化合物を分散媒に分散後、媒体攪拌型粉碎機等を使用して湿式粉碎する方法を用いることが好ましい。湿式粉碎することによって、本発明の効果が顕著に発揮される。

【0027】また、スラリーの粘度は、通常 $50\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上、好ましくは $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上、特に好ましくは $200\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上、通常 $3000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下、好ましくは $2000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下、特に好ましくは $1600\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。粘度が上記範囲以下の場合、焼成前の乾燥に大きな負荷がかかったり、乾燥により生成した球状粒子が必要以上に小さくなった破損しやすくなったりする一方で、上記範囲以上となると、乾燥時のスラリー輸送に用いるチューブポンプでの吸引ができなくなる等取り扱いが困難になる。スラリーの粘度測定は、公知のBM型粘度計を用いて行うことができる。BM型粘度計は、室温大気中において所定の金属製ローターを回転させる方式を採用する測定方法である。スラリーの粘度は、ローターをスラリー中に浸した状態でローターを回転させ、その回転軸にかかる抵抗力（捻れの力）から算出される。但し、室温大気中とは気温 $10^{\circ}\text{C}\sim 35^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $20\%\text{RH}\sim 80\%\text{RH}$ の通常考えられる実験室レベルの環境を示す。

【0028】上記のようにして得られたスラリーは、通常乾燥された後焼成処理に供される。乾燥方法としては噴霧乾燥が好ましい。噴霧乾燥を行うことによって、簡易な方法で球状のリチウムニッケルマンガン複合酸化物を得ることができ、その結果、充填密度を向上させることができる。噴霧乾燥の方法は特に制限されないが、例えば、ノズルの先端に気体流とスラリーとを流入させることによってノズルからスラリー成分の液滴（本明細書においては、これを単に「液滴」という場合がある。）を吐出させ、適当な乾燥ガス温度や送風量を用いて飛散した該液滴を迅速に乾燥させる方法を用いることができる。気体流として供給する気体としては、空気、窒素等を用いることができるが、通常は空気が用いられる。こ

れらは加圧して使用することが好ましい。気体流は、ガス線速として、通常 $100\text{m/s}$ 以上、好ましくは $200\text{m/s}$ 以上、さらに好ましくは $300\text{m/s}$ 以上で噴射される。あまり小さすぎると適切な液滴が形成しにくくなる。ただし、あまりに大きな線速は得にくいので、通常噴射速度は $1000\text{m/s}$ 以下である。使用されるノズルの形状は、微少な液滴を吐出することができるものであればよく、従来から公知のもの、例えば、特許第2797080号公報に記載されているような液滴を微細化できるようなノズルを使用することもできる。なお、液滴は環状に噴霧されることが、生産性向上の点で好ましい。飛散した液滴は、これを乾燥する。前述の通り、飛散した該液滴を迅速に乾燥させるように、適当な温度や送風等の処理が施されるが、乾燥塔上部から下部に向かいダウンフローで乾燥ガスを導入するのが好ましい。この様な構造とすることにより、乾燥塔単位容積当たりの処理量を大幅に向上させることができる。また、液滴を略水平方向に噴霧する場合、水平方向に噴霧された液滴をダウンフローガスで抑え込むことにより、乾燥塔の直径を大きく低減させることが可能となり、安価且つ大量に製造することが可能となる。乾燥ガス温度は、通常 $50^{\circ}\text{C}$ 以上、好ましくは $70^{\circ}\text{C}$ 以上とし、通常 $120^{\circ}\text{C}$ 以下、好ましくは $100^{\circ}\text{C}$ 以下とする。温度が高すぎると、得られた造粒粒子が中空構造の多いものとなり、粉体の充填密度が低下する傾向にあり、一方、低すぎると粉体出口部分での水分結露による粉体固着・閉塞等の問題が生じる可能性がある。

【0029】この様にして噴霧乾燥することによって原料となる造粒粒子が得られる。造粒粒子径としては、平均粒子径で好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下となるようにする。ただし、あまりに小さな粒径は得にくい傾向にあるので、通常は $4\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上である。造粒粒子の粒子径は、噴霧形式、加圧気体流供給速度、スラリー供給速度、乾燥温度等を適宜選定することによって制御することができる。

【0030】リチウム、マンガン、及びニッケルを含む原料は、焼成処理される。又は、リチウム源を含有しないスラリーを乾燥して得られた、ニッケル、マンガン等を含む原料は、リチウム源と混合された後焼成処理される。焼成処理された後にリチウム源と混合して更に焼成処理に供しても良い。混合方法としては、手振り混合、ボールミル等を用いた機械式混合等が挙げられる。焼成温度としては、原料として使用されるリチウム源、マンガン源、及びニッケル源の種類、焼成時間、焼成雰囲気によって異なるものの、通常 $700^{\circ}\text{C}$ 以上、好ましくは $750^{\circ}\text{C}$ 以上、さらに好ましくは $800^{\circ}\text{C}$ 以上であり、また通常 $1050^{\circ}\text{C}$ 以下、好ましくは $950^{\circ}\text{C}$ 以下である。通常、焼成温度が高いと、得られるリチウムニッケルマンガン複合酸化物の比表面積は小さくなる。温度が



低すぎると、結晶性が良く、目的の比表面積の層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物を得るために長時間の焼成時間を要する傾向にある。また、温度が高すぎると、目的とする比表面積を有する層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物が得られなかったり、目的以外の結晶相が生成したり、欠陥が多い層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物が生成したりして、該リチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として使用したリチウム二次電池の電池容量が低下あるいは充放電による結晶構造の崩壊による劣化を招くことがある。

【0031】焼成時間は温度によっても異なるが、通常前述の温度範囲であれば30分以上、50時間以下である。焼成時間が短すぎると結晶性の良い層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物が得られにくくなり、また長すぎるのはあまり実用的ではない。結晶欠陥が少ない層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物を得るためには、焼成反応後、ゆっくりと冷却することが好ましく、例えば5℃/min.以下の冷却速度で徐冷することが好ましい。

【0032】焼成時の雰囲気は、製造する化合物の組成や構造に応じて、空気等の酸素含有ガス雰囲気や、窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気とすることができるが、層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物の場合、ニッケルは原料の2価から目的生成物の3価へ酸化される必要があることから、好ましくは空気又は酸素である。

【0033】焼成に使用する加熱装置は、上記の温度、雰囲気を達成できるものであれば特に制限はなく、例えば箱形炉、管状炉、トンネル炉、ロータリーキルン等を使用することができる。なお、本発明においては、スラ

リー中の固形分の平均粒子径、噴霧乾燥後の造粒粒子の平均粒子径、及び層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物の平均2次粒子径は、公知のレーザー回折/散乱式\*

$$Li_{x2}Mn_{(2-y2)}R_{y2}O_4$$

ここで、式(II)中、 $X_2$ は $0 < X_2 \leq 1$ 、2、好ましくは $0 < X_2 \leq 1$ 、1の範囲の数を表わす。 $X_2$ が大きすぎると、結晶構造が不安定化したり、これを使用したリチウム二次電池の電池容量低下を招く恐れがある。 $Y_2$ は他元素によるマンガンの置換量を表す数であり、0.5以下、好ましくは0.35以下、さらに好ましくは0.25以下とする。 $Y_2$ の値は0でもよい。置換元素の量が多すぎると、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として使用したリチウム二次電池の電池容量が大きく低下することがある。

【0038】RはAl、Fe、Ga、Bi、Sn、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Mg、Ti、Ge、Nb、Ta、Zr及びLiからなる群から選ばれる少なくとも一種を表す。これらのうちより好ましいのは、Al、Fe、Ga、Cr、Co、Mg、Tiであり、得られるリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用

\*粒度分布測定装置によって測定される。この方法の測定原理は下記の通りである。すなわち、スラリー又は粉末を分散媒に分散させ、該試料溶液にレーザー光を照射し、粒子に入射されて散乱(回折)した散乱光をディテクタで検出する。検出された散乱光の散乱角 $\theta$ (入射方向と散乱方向の角度)は、大きい粒子の場合は前方散乱( $0 < \theta < 90^\circ$ )となり、小さい粒子の場合は側方散乱又は後方散乱( $90^\circ < \theta < 180^\circ$ )となる。測定された角度分布値から、入射光波長及び粒子の屈折率等の情報を用いて粒子径分布を算出する。更に得られた粒子径分布から平均粒子径を算出する。測定の際に用いる分散媒としては、例えば0.1重量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を挙げることができる。また、層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物の平均1次粒子径はSEM写真等から求めることができる。

【0034】本発明で使用するスピネル型リチウムマンガン複合酸化物はスピネル型の結晶構造を有し、リチウムとマンガンとを含む酸化物である。さらに、本発明のスピネル型リチウムマンガン複合酸化物はの結晶構造の安定化や高容量化、安全性向上、高温での電池特性の改良のためにマンガンサイトの一部を他の金属元素で置換することも可能である。

【0035】置換元素としては、各種の元素を使用することができるが、好ましくはAl、Fe、Ga、Bi、Sn、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Mg、Ti、Ge、Nb、Ta、Zr及びLi等の金属元素を挙げることができる。この中でも、Al、Fe、Ga、Cr、Co、Mg、Tiがさらに好ましい。無論、これらの金属元素を複数種使用してもよい。

【0036】本発明におけるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物は、通常下記一般式(II)で示される。

【0037】

【化4】

(II)

いたリチウム二次電池が高性能な電池特性、特に繰り返し充放電を行った際の放電容量維持率について良好な性能を示す。さらに良好な結晶性を有するスピネル型リチウムマンガン複合酸化物とするために、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物に対して固溶せずに、焼成時に溶解し、液相を生じる物質(以下、「不活性溶融剤」という)を添加しても良い。これらの不活性溶融剤は常温まで冷却した後は、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物の結晶構造内に取り込まれず、主に表面を被覆、あるいは表面に析出した状態で存在する。上記のような不活性溶融剤としては、ホウ素化合物、アンチモン化合物、あるいはカリウム、バリウム、リチウムのハロゲン化物、硫酸塩、モリブデン酸塩等が挙げられる。これらのうちより好ましいのは、ホウ素化合物、アンチモン化合物である。不活性溶融剤の添加量は、Mn及び置換元素Rの合計のモル数を1とした場合、モル比で通常0.

0.5以下、好ましくは0.04以下、より好ましくは0.03以下である。不活性溶融剤の添加量が多すぎると十分な放電容量を得られない場合がある。

【0039】なお、上記一般式(II)の組成においては、酸素量に多少の不定比性があってもよい。スピネル型リチウムマンガン複合酸化物は、平均1次粒子径としては、通常0.01 $\mu$ m以上、好ましくは0.02 $\mu$ m以上、更に好ましくは0.1 $\mu$ m以上、通常10 $\mu$ m以下、好ましくは5 $\mu$ m以下、更に好ましくは3 $\mu$ m以下である。また、平均2次粒子径は通常1 $\mu$ m以上、好ましくは4 $\mu$ m以上、通常50 $\mu$ m以下、好ましくは40 $\mu$ m以下である。

【0040】さらに、本発明のスピネル型リチウムマンガン複合酸化物は、BET比表面積が0.1m<sup>2</sup>/g以上10m<sup>2</sup>/g以下、好ましくは0.2m<sup>2</sup>/g以上3m<sup>2</sup>/g以下である。BET比表面積は前述のリチウムニッケルマンガン複合酸化物を測定した場合と同様の方法により測定することが可能である。スピネル型リチウムマンガン複合酸化物の比表面積、1次粒子径、2次粒子径は、層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物を製造する場合と同様の方法により制御することが可能である。比表面積が小さすぎるとレート特性が不良となりやすい一方、大きすぎるとレート特性や容量が低下するとともに、これを用いて二次電池を作製する場合の電極作製が困難になりやすい。又、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物の粉体充填密度は、タップ密度(200回タップ後)で、通常は0.5g/cc以上、好ましくは0.6g/cc以上、さらに好ましくは0.8g/cc以上である。粉体充填密度は高ければ高いほど単位容積あたりのエネルギー密度を大きくすることができるが、現実的には通常3.0g/cc以下であり、特に2.5g/cc以下である。

【0041】本発明のスピネル型リチウムマンガン複合酸化物は、前述のリチウムニッケルマンガン複合酸化物と同様の方法により、例えば、リチウムとマンガンを必要に応じて用いられる置換元素、及び不活性溶融剤を含む原料を混合、焼成することによって製造することができる。原料として使用するリチウム源、マンガ源、置換元素源、及び不活性溶融剤としては前述のリチウムニッケルマンガン複合酸化物の場合と同様のものを使用することができる。

【0042】その他、前述のリチウムニッケルマンガン複合酸化物を製造する場合と同様の方法によりスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を製造することができる。本発明の正極材料は、前記のリチウムニッケルマンガン複合酸化物とスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を混合してリチウム遷移金属複合酸化物を混合することにより得られる。また、単に混合するだけでなく、リチウムニッケルマンガン複合酸化物でスピネル型リチウムマンガン複合酸化物で被覆しても良いし、あるいはリ

チウムニッケルマンガン複合酸化物とスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を混合後造粒し複合化しても良い。

【0043】リチウムニッケルマンガン複合酸化物とスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の混合割合は、リチウムニッケルマンガン複合酸化物の含有量(重量)をA、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物の含有量(重量)をBとした場合、A/(A+B)の値(重量比)として通常0.05以上、好ましくは0.1以上、さらに好ましくは0.2以上、最も好ましくは0.3以上とし、また通常0.95以下、好ましくは0.9以下、さらに好ましくは0.8以下、最も好ましくは0.7以下とする。A/(A+B)の値が小さすぎると、高温でのサイクル特性が不良となる傾向にあり、A/(A+B)の値が大きすぎると低温における出力特性の甲条項かが不十分となるやすい。

【0044】リチウムニッケルマンガン複合酸化物と、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物を混合、複合化する方法は乾式混合あるいは湿式混合のいずれを用いても良いが、特に乾式混合が好適に用いられる。方法としては、ボールミルや、レディグミキサー、メカノフュージョン、ハイブリダイザー等公知の方法を用いることができる。

【0045】本発明の正極材料を用いて、リチウム二次電池を作製することができる。リチウム二次電池は、通常正極、負極及び電解質層を有する。本発明の二次電池の一例としては、正極、負極、電解液、セパレーターからなる二次電池が挙げられ、この場合正極と負極の間には電解質が存在し、かつセパレーターが正極と負極が接触しないようにそれらの間に配置される。

【0046】正極は、通常前記リチウムニッケルマンガン複合酸化物とリチウムマンガン複合酸化物とを含む正極材料とバインダーとを含有する。また、通常、正極は、前記正極材料とバインダーとを含有する正極層を集電体上に形成してなる。このような正極層は、前記正極材料、バインダー及び必要に応じて導電剤等を溶媒でスラリー化したものを正極集電体に塗布し、乾燥することにより製造することができる。

【0047】正極層中には、LiFePO<sub>4</sub>等のように、前記リチウムニッケルマンガン複合酸化物及びリチウムマンガン複合酸化物以外のリチウムイオンを吸蔵・放出しうる活物質をさらに含有していてもよい。正極層中の活物質の割合は、通常10重量%以上、好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは50重量%以上であり、通常99.9重量%以下、好ましくは99重量%以下である。多すぎると電極の機械的強度が劣る傾向にあり、少なすぎると容量等電池性能が劣る傾向にある。

【0048】また、正極に使用されるバインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化ポリフッ化ビニリデン、EPDM

(エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体)、SBR (スチレン-ブタジエンゴム)、NBR (アクリロニトリル-ブタジエンゴム)、フッ素ゴム、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ニトロセルロース等が挙げられる。正極層中のバインダーの割合は、通常0.1重量%以上、好ましくは1重量%以上、さらに好ましくは5重量%以上であり、通常80重量%以下、好ましくは60重量%以下、さらに好ましくは40重量%以下、最も好ましくは10重量%以下である。バインダーの割合が低すぎると、活物質を十分に保持できずに正極の機械的強度が不足し、サイクル特性等の電池性能を悪化させることがあり、一方高すぎると電池容量や導電性を下げることがある。

【0049】正極層は、通常導電性を高めるため導電剤を含有する。導電剤としては、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛や、アセチレンブラック等のカーボンブラック、ニードルコークス等の無定形炭素等の炭素材料を挙げることができる。正極中の導電剤の割合は、通常0.01重量%以上、好ましくは0.1重量%以上、さらに好ましくは1重量%以上であり、通常50重量%以下、好ましくは30重量%以下、さらに好ましくは15重量%以下である。導電剤の割合が低すぎると導電性が不十分になることがあり、逆に高すぎると電池容量が低下することがある。

【0050】また、スラリー溶媒としては、バインダーを溶解あるいは分散するものであれば特に制限はないが、通常は有機溶剤が使用される。例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N-N-ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。また、水に分散剤、増粘剤等を加えてSBR等のラテックスで活物質をスラリー化することもできる。

【0051】正極層の厚さは、通常1~1000 $\mu$ m、好ましくは10~200 $\mu$ m程度である。厚すぎると導電性が低下する傾向にあり、薄すぎると容量が低下する傾向にある。正極に使用する集電体の材質としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等が用いられ、好ましくはアルミニウムである。集電体の厚さは、通常1~1000 $\mu$ m、好ましくは5~500 $\mu$ m程度である。厚すぎるとリチウム二次電池全体としての容量が低下し、薄すぎると機械的強度が不足することがある。

【0052】なお、塗布・乾燥によって得られた正極層は、活物質の充填密度を上げるためローラープレス等により圧密されるのが好ましい。二次電池の負極に使用される負極の活物質としては、リチウムやリチウムアルミニウム合金等のリチウム合金であっても良いが、より安全性が高く、リチウムを吸蔵、放出できる炭素材料が好

ましい。

【0053】前記炭素材料は特に限定されないが、黒鉛及び、石炭系コークス、石油系コークス、石炭系ピッチの炭化物、石油系ピッチの炭化物、あるいはこれらピッチを酸化処理したものの炭化物、ニードルコークス、ピッチコークス、フェノール樹脂、結晶セルロース等の炭化物等及びこれらを一部黒鉛化した炭素材料、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ピッチ系炭素繊維等が挙げられる。

【0054】更に、負極活物質として、 $\text{SnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Hg}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ または $\text{Sb}$ 、ただし $0 \leq x < 1$ )、 $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sn}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_2(\text{OH})_2$  ( $\text{M}=\text{Mg}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Sb}$ 又は $\text{Mn}$ 、ただし $0 \leq x < 3$ )、 $\text{LiSiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 又は $\text{LiSnO}_2$ 等を挙げることができる。なお、これらの中から選ばれる2種以上の混合物を負極活物質として用いてもよい。

【0055】負極は通常、正極の場合と同様、負極層を集電体上に形成されてなる。この際使用するバインダーや、必要に応じて使用される導電剤等やスラリー溶媒としては、正極で使用するものと同様のものを使用することができる。また、負極の集電体としては、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等が使用され、好ましくは銅が用いられる。

【0056】正極と負極との間にセパレーターを使用する場合は、微多孔性の高分子フィルムが用いられ、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエステル、ナイロン、セルロースアセテート、ニトロセルロース、ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテン等のポリオレフィン高分子を用いることができる。また、ガラス繊維等の不織布フィルターや、ガラス繊維と高分子繊維との不織布フィルターを用いることもできる。セパレータの化学的及び電気化学的安定性は重要な因子である。この点からポリオレフィン系高分子が好ましく、電池セパレータの目的の一つである自己閉塞温度の点からポリエチレン製であることが望ましい。

【0057】ポリエチレンセパレーターの場合、高温形状維持性の点から超高分子量ポリエチレンであることが好ましく、その分子量の下限は好ましくは50万、さらに好ましくは100万、最も好ましくは150万である。他方分子量の上限は、好ましくは500万、更に好ましくは400万、最も好ましくは300万である。分子量が大きすぎると、流動性が低すぎて加熱された時セパレーターの孔が閉塞しない場合があるからである。

【0058】また、本発明のリチウム二次電池における電解質層を構成する電解質には、例えば公知の有機電解液、高分子固体電解質、ゲル状電解質、無機固体電解質等を用いることができるが、中でも有機電解液が好ましい。有機電解液は、有機溶媒と溶質から構成される。有

機溶媒としては特に限定されるものではないが、例えばカーボネート類、エーテル類、ケトン類、スルホラン系化合物、ラクトン類、ニトリル類、塩素化炭化水素類、エーテル類、アミン類、エステル類、アミド類、リン酸エステル化合物等を使用することができる。これらの代表的なものを列挙すると、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、4-メチル-2-ペンタノン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、1, 2-ジクロロエタン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等の単独もしくは二種類以上の混合溶媒が使用できる。

【0059】上述の有機溶媒には、電解質を解離させるために高誘電率溶媒が含まれることが好ましい。ここで、高誘電率溶媒とは、25℃における比誘電率が20以上の化合物を意味する。高誘電率溶媒の中で、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びそれらの水素原子をハロゲン等の他の元素又はアルキル基等で置換した化合物が電解液中に含まれることが好ましい。高誘電率化合物の電解液に占める割合は、好ましくは20重量%以上、更に好ましくは30重量%以上、最も好ましくは40重量%以上である。該化合物の含有量が少ないと、所望の電池特性が得られない場合があるからである。

【0060】またこの溶媒に溶解させる溶質として特に限定されるものではないが、従来公知のいずれもが使用でき、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 等が挙げられ、これらのうち少なくとも1種以上のものを用いることができる。また、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{SO}_2$ 等のガスやポリサルファイド $\text{S}_x^{2-}$ など負極表面にリチウムイオンの効率よい充放電を可能にする良好な皮膜を生成する添加剤を任意の割合で上記単独又は混合溶媒に添加してもよい。

【0061】高分子固体電解質を使用する場合にも、高分子としては、公知のものを用いることができる。特にリチウムイオンに対するイオン導電性の高い高分子を使用することが好ましく、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリエチレンイミン等が好ましく使用される。またこの高分子に対して上記の溶質と共に、上記の溶媒を加えてゲル状電解質として使

用することも可能である。

【0062】無機固体電解質を使用する場合にも、この無機物に公知の結晶質、非晶質固体電解質を用いることができる。結晶質の固体電解質としては例えば、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M}=\text{Al}$ 、 $\text{Sc}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{La}$ )、 $\text{Li}_{0.6-3x}\text{RE}_{0.5+x}\text{TiO}_3$  ( $\text{RE}=\text{La}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Sm}$ )等が挙げられ、非晶質の固体電解質としては例えば、 $4.9\text{LiI}-34.1\text{Li}_2\text{O}-61\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $33.3\text{Li}_2\text{O}-66.7\text{SiO}_2$ 等の酸化物ガラスや $0.45\text{LiI}-0.37\text{Li}_2\text{S}-0.26\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $0.30\text{LiI}-0.42\text{Li}_2\text{S}-0.28\text{SiS}_2$ 等の硫化物ガラス等が挙げられる。これらのうち少なくとも1種以上のものを用いることができる。

### 【0063】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いて更に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に制約されるものではない

<層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物製造例1>  
 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ をそれぞれ最終的な層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物中の組成で、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}=1.05:0.50:0.50$  (モル比)となるように秤量し、これに純水を加えて固形分濃度12.5重量%のスラリーを調整した。このスラリーを攪拌しながら、循環式媒体攪拌型湿式粉碎機 (シンマルエンタープライゼス社製: ダイノミルKDL-A型)を用いて、スラリー中の固形分の平均粒子径が $0.30\mu\text{m}$ になるまで粉碎した。300mlポットを用い、粉碎時間は6時間であった。このスラリーの粘度をBM型粘度計 (トキメック社製)により測定した。測定は室温大気中で行い、特定の金属製ローターを装置本体の回転軸に固定し、該ローターをスラリー液面に浸し、回転軸を回転させてローターにかかる抵抗力 (捻れの力)により粘度を算出した。その結果、初期粘度は $1510\text{mPa} \cdot \text{s}$ であった。

【0064】次にこのスラリーを二流体ノズル型スプレードライヤー (大川原化工機社製: L-8型スプレードライヤー)を用いて噴霧乾燥を行った。この時の乾燥ガスとして空気を用い、乾燥ガス導入量は $45\text{m}^3/\text{min}$ 、乾燥ガス入り口温度は $90^\circ\text{C}$ とした。そして、噴霧乾燥により得られた造粒粒子を $900^\circ\text{C}$ で10時間空气中で焼成することにより、ほぼ仕込みのモル比組成のリチウムニッケルマンガン複合酸化物を得た。

【0065】得られたリチウムニッケルマンガン複合酸化物は、平均2次粒子径 $4.9\mu\text{m}$ 、最大粒径 $15\mu\text{m}$ のほぼ球状の形状を有する粒子であった。なお、スラリー中の固形分の平均粒子径、及び得られたリチウムニッケルマンガン複合酸化物の平均粒子径・最大粒径は、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置 (堀場製作所製: LA-920型粒度分布測定装置)を用いて求めた。具

体的には、室温大気中で、スラリー又は焼成物粉末を0.1%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液に超音波分散及び攪拌により分散させ、透過率を70%~95%の間に調節し、測定される粒度分布より平均粒径及び最大粒径を求めた。

【0066】得られたリチウムニッケルマンガン複合酸化物の粉末X線回折を測定したところ、得られたリチウムニッケルマンガン複合酸化物 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ が菱面体晶の層状構造を有していることが確認された。この粉末5gを10mlのガラス製メスシリンダー

10 に入れ、200回タップした後の粉体充填密度（タップ密度）を測定した結果、 $0.9\text{g/cc}$ であった。  
【0067】この粉末のBET比表面積を測定した結果、 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ であった。比表面積の測定は、BET式粉体比表面積測定装置（大倉理研製：AMS8000型全自動粉体比表面積測定装置）を用いて求めた。また、SEM写真により求めた平均1次粒子径は $0.1\mu\text{m}$ であった。＜層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物製造例2＞ $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ （本荘ケミカル製）、 $\text{NiO}_2$ （正同化学製）、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ （電解二酸化マンガンを焼成し自製）、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ （伊勢化学製）をそれぞれ最終的な層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物中の組成で、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}:\text{Co}=1.05:0.65:0.15:0.20$ （モル比）となるように秤量し、これに純水を加えて固形分濃度25重量%のスラリーを調整し、製造例1と同様に粉碎した。このスラリーに $\text{H}_3\text{BO}_3$ をモル比で $\text{B}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co})=0.01$ となるように添加、溶解した。得られたスラリーを製造例1と同様に噴霧乾燥後、 $830^\circ\text{C}$ で焼成し、リチウム遷移金属複合酸化物を得た。製造例1と同様の方法

40 にて求めた平均2次粒子径、最大粒径は、それぞれ $7.5\mu\text{m}$ 、 $17\mu\text{m}$ であった。タップ密度、BET比表面積は、それぞれ $1.7\text{g/cc}$ 、 $0.8\text{m}^2/\text{g}$ であった。また、SEM写真により求めた平均1次粒子径は $0.2\mu\text{m}$ であった。＜スピネル型リチウムマンガン複合酸化物製造例1＞ $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{AlOOH}$ をそれぞれ最終的なスピネル型リチウムマンガン複合酸化物中の組成で、 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Al}=1.04:1.88:0.12$ （モル比）となるように秤量し、これに純水を加えて固形分濃度35重量%のスラリーを調整し、比較例1と同様の手順にて湿式粉碎、噴霧乾燥により造粒粒子を得た。この造粒粒子を窒素気流下で $900^\circ\text{C}$ まで $5^\circ\text{C}/\text{min.}$ で昇温し、 $900^\circ\text{C}$ 到達後に空気気流下にて5時間焼成し、 $1^\circ\text{C}/\text{min.}$ で $300^\circ\text{C}$ まで冷却後、放冷した。

【0068】得られたリチウムマンガン複合酸化物の粉末X線回折を測定したところ、得られたリチウムマンガン複合酸化物 $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{1.88}\text{Al}_{0.12}\text{O}_4$ が立方晶のスピネル型の構造を有していることが確認された。層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物製造例と同様の方

法にて求めた平均2次粒子径、最大粒径は、それぞれ $16\mu\text{m}$ 、 $34\mu\text{m}$ であった。タップ密度、BET比表面積を求めた結果、それぞれ、 $1.7\text{g/cc}$ 、 $0.9\text{m}^2/\text{g}$ であった。また、SEM観察により求めた平均1次粒子径は $1\mu\text{m}$ であった。

＜実施例1＞層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物製造例1で得られた層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物とスピネル型リチウムマンガン複合酸化物製造例1で得られたスピネル型リチウムマンガン複合酸化物とを1:1（重量比）となるように乳鉢にて混合し、本発明の正極材料を得た。

【0069】以下の方法で、得られた正極材料を用いてリチウム二次電池を作製し、電池評価を行った。

#### A. 初期放電容量の測定

前記正極材料を75重量%、アセチレンブラックを20重量%、ポリテトラフルオロエチレンパウダーを5重量%の割合で秤量したものを乳鉢で十分混合し、薄くシート状にしたものを $9\text{mm}\phi$ のポンチを用いて打ち抜いた。この際、全体重量は約 $8\text{mg}$ になるように調整した。これをAlのエキスパンドメタルに圧着して正極とした。

【0070】得られた前記正極を試験極とし、Li金属を対極としてコインセルを組んだ。これに、 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流充電、即ち正極からリチウムイオンを放出させる反応を上限 $4.3\text{V}$ で行い、 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流放電、即ち正極にリチウムイオンを吸蔵させる反応を下限 $3.0\text{V}$ で行った際の正極活物質単位重量当たりの初期放電容量（ $\text{mAh/g}$ ）を測定した。

#### B. クロノポテンシオメトリーの測定

低温における出力を評価するため、下記の方法によりクロノポテンシオメトリーの測定を行った。

【0071】負極活物質としての平均粒径約 $8\sim10\mu\text{m}$ の黒鉛粉末（ $d_{002}=3.35\text{\AA}$ ）と、バインダーとしてのポリフッ化ビニリデンとを重量比で92.5:7.5の割合で秤量し、これをN-メチルピロリドン溶液中で混合し、負極合剤スラリーとした。このスラリーを厚さ $20\mu\text{m}$ の銅箔の片面に塗布し、乾燥して溶媒を蒸発させた後、 $12\text{mm}\phi$ に打ち抜き、 $0.5\text{ton}/\text{cm}^2$ でプレス処理をしたものを負極とした。次に正極：負極の容量比が1:1.2となるように、正極、負極を組み合わせ、非水電解液溶液として、 $1\text{mol/L}$ の六フッ化リン酸リチウム（ $\text{LiPF}_6$ ）を溶解させたエチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）の体積分率3:7の混合溶媒を電解液として用いてコインセルを組んだ。充電、放電の電圧範囲を上限電圧 $4.2\text{V}$ 、下限電圧 $3.0\text{V}$ とし、 $1/3\text{C}$ 定電流充放電により、充電深度40%に調整したコインセルを $-30^\circ\text{C}$ の低温雰囲気中に1時間以上保持した後、 $1.5\text{C}$ の定電流で放電を行い、放電をする直前の電圧と放電開始10秒後の到達電圧の差 $\Delta V$ （V）を測定した。

ΔVが小さいほど電圧の降下が小さく、低温における出力が大きいことを示している。

C. 50℃・100サイクル容量維持率の測定

上記Bと同様に黒鉛を負極活物質としてコインセルを組み、上限電圧4.2V、下限電圧3.0Vにて1C定電流充放電により50℃にてサイクル試験を行った。

【0072】この時50℃での1C充放電100サイクル試験部分の1サイクル目放電容量Qh(1)に対する、100サイクル目の放電容量Qh(100)の割合を高温サイクル容量維持率P、即ち

【0073】

【数1】

$P[\%] = \{Qh(100) / Qh(1)\} \times 100$

とし、この値で電池の高温特性を比較した。表-1に、上記A、B及びCの評価結果を示す。

<実施例2>層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物として、層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物製造例2で得られたものを使用し、充電の上限電圧をLi金属を対極とした場合4.2V、黒鉛を対極とした場合、4.1Vとした以外、実施例1と同様にしてリチウム二

次電池を作製、評価した。結果を表-1に示す。  
<比較例1>前記層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物製造例1で得られた層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物を単独で正極材料として用いたこと以外実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製、評価した。結果を表-1に示す。

<比較例2>前記層状リチウムニッケルマンガン複合酸

化物製造例2で得られた層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物を単独で正極材料として用い、実施例2と同様にしてリチウム二次電池を作製、評価した。結果を表-1に示す。

【0074】

【表1】

表-1			
	初期放電容量 (mAh/g)	-30℃ ΔV (V)	50℃容量維持率 (%)
実施例1	124	0.67	90
比較例1	142	0.85	91
実施例2	144	0.64	86
比較例2	154	1.08	89

表-1に示す通り、実施例1及び2の層状リチウムニッケル複合酸化物とスピネル型リチウムニッケル複合酸化物を混合したリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質とすることによって、比較例1及び2の層状リチウムニッケルマンガン複合酸化物を単独で用いた場合に対し、-30℃における電圧降下が小さく、出力が大きく向上していることが判る。

【0075】

【発明の効果】本発明によれば、容量、レート特性、サイクル特性等の電池性能に優れ、安全性が高く、安価なリチウム二次電池に使用する正極材料を得ることができる。特に、本発明によれば、従来の方法に比べて低温における出力特性や高温でのサイクル特性、低温での出力特性に優れたリチウム二次電池とすることができる正極材料を提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AJ12 AJ14  
AK03 AL07 AL12 AM03 AM05  
AM07 BJ03 DJ16 DJ17 HJ01  
HJ02 HJ05 HJ07  
5H050 AA02 AA06 AA07 AA08 AA15  
AA19 BA16 BA17 CA08 CA09  
CB08 CB12 CB29 FA17 FA19  
HA01 HA02 HA05 HA07

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**